

PTO/SB/08A (10-96)  
Approved for use through 10/31/99. OMB 065-1-0031  
Patent and Trademark Office: U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

~~Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.~~

Patent & Trademark Office  
FEB 27 2001  
JC155

Examiner Signature	<i>Camille</i>	Date Considered	1/16/03
-----------------------	----------------	--------------------	---------

<sup>1</sup> Unique citation designation number. <sup>2</sup> See attached Kinds of U.S. Patent Documents. <sup>3</sup> Enter Office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). <sup>4</sup> For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. <sup>5</sup> Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST. 16 if possible. <sup>6</sup> Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

**Burden Hour Statement:** This form is estimated to take 2.0 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. **DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.**

86/2036



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑩ DE 39 01 345 A1  
**FILED**

⑳ Aktenzeichen: P 39 01 345.6  
㉑ Anmeldetag: 18. 1. 89  
㉒ Offenlegungstag: 21. 11. 91

⑤ Int. Cl. 5:  
C 09 D 5/32

B 05 D 5/12  
H 01 F 1/37  
H 01 F 1/20  
H 01 F 1/153  
H 01 F 13/00  
B 32 B 15/02  
B 32 B 7/02  
H 01 Q 17/00  
H 01 B 1/02

DE 3901345 A1

③ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
18.01.88 FR 88 00495

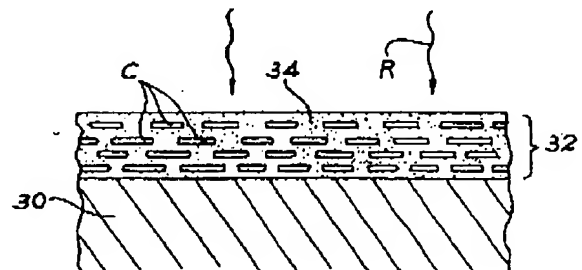
⑦ Anmelder:  
Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, FR

⑦ Vertreter:  
Prinz, E., Dipl.-Ing.; Leiser, G., Dipl.-Ing.;  
Schwepfinger, K., Dipl.-Ing.; Bunka, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Degwert, H., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte,  
8000 München

⑦ Erfinder:  
Kumurdjian, Pierre, Saint Cheron, FR

⑥ Absorbierende Beschichtung, Verfahren zu ihrer Herstellung und mit Hilfe dieser Beschichtung erhaltener Überzug

⑦ Die Beschichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Bindemittel (34) und einen Füllstoff umfaßt, welcher aus Spänen (C) aus einem Stapel dünner Schichten gebildet ist, wobei dieser Stapel dazu geeignet und in der Lage ist, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren. Anwendung auf Ultrahochfrequenzen, Infrarot etc.



DE 3901345 A1

## DE 39 01 345 A1

1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine absorbierende Beschichtung, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und einen mit Hilfe dieser Beschichtung erhaltenen Überzug. Sie findet Anwendung bei der Absorption elektromagnetischer Strahlung, beispielsweise im Bereich der Mikrowellen (Mikrowellenöfen, reflexionsfreie Kammern, Telekommunikationseinrichtungen, Ultrahochfrequenzleiter usw.), aber auch im sichtbaren oder infraroten Bereich.

Es sind Mikrowellen absorbierende Materialien in Form von Schichten mit einer Dicke im Bereich von Zentimetern bekannt, die mittels dichter Ferritmateriale hergestellt oder durch Dispergieren dichter Materialien in einem geeigneten organischen Bindemittel erhalten werden.

Im Handel sind neuerdings Ferritplatten erhältlich, die Mikrowellen zwischen 100 und 1000 MHz absorbieren und eine Dicke von 5 bis 15 mm aufweisen. Man findet auch Füllstoffe enthaltende organische Verbundstoffe wie ferrit- oder metallhaltige Gummis. Der Anwendungsfrequenzbereich bewegt sich von 5 bis 15 GHz und die Dicke beträgt zwischen 1 und 5 mm.

Wie bei anderen Mikrowellen absorbierenden Materialien kennt man pyramidenförmige oder wabenförmige Strukturen, die eine Dicke von mehreren 10 cm aufweisen. Diese Materialien werden im allgemeinen zur Ausrüstung reflexionsfreier Kammern verwendet.

Aus der französischen Patentanmeldung Nr. 87/12 971 ist ferner ein absorbierendes Verbundmaterial bekannt, das aus einer Aufschichtung abwechselnd magnetischer und isolierender Schichten besteht. Jede Schicht aus magnetischem Material ist aus mehreren Blöcken gebildet, die durch elektrisch isolierende Zwischenräume oder Fugen voneinander getrennt sind.

Dieses in Form eines Stapels dünner Schichten vorliegende Verbundmaterial kann eine Gesamtdicke von weniger als 1 mm aufweisen, was trotz der erhöhten Dichte (8 bis 9 g/cm<sup>3</sup>) des magnetischen Materials zu einem Überzug mit einer geringen Massenverteilung an der Oberfläche in der Größenordnung von 0,5 bis 1 kg/m<sup>2</sup> führt.

In einem solchen Material ist die Strahlungsabsorption verbunden mit Phänomenen wie Magnetisierungsverlusten durch Rotation in den magnetischen Schichten, Austausch-Wechselwirkungen, dielektrischen Verlusten etc.

Obwohl in gewisser Hinsicht ausreichend, weisen diese Verbundmaterialien dennoch folgende Nachteile auf:

- da die Dünnschichten auf Oberflächen großer Abmessungen (in bezug auf die Wellenlänge der zu absorbierenden Strahlung) abgeschieden werden, ist es erforderlich, sie zu ätzen, um die Oberflächenströme, die eine Remission der Welle erzeugen würden, zu begrenzen; diese Maßnahme ist auf großen Oberflächen nur schwer mit der erforderlichen Präzision zu verwirklichen;
- der erhaltene Überzug ist nur in einem engen Frequenzband wirksam (oder, wenn man will, in einem bestimmten Wellenlängenbereich);
- die Oberfläche, auf der die Abscheidung erfolgt, muß mit großer Präzision bearbeitet werden (optisch poliert) und praktisch eben sein.

Es sind ferner Überzüge bekannt, die sichtbare oder nahe Infrarotstrahlung absorbieren und die aus einem

2

Stapel dielektrischer, transparenter Schichten bestehen, welche alternierende Brechungsindizes besitzen. Die diese Schichten bildenden Materialien sind im allgemeinen Oxide. Das Phänomen der Absorption gehört somit dem interferometrischen Typ an.

Obwohl diese Überzüge in gewisser Beziehung befriedigend sind, weisen auch sie wiederum Nachteile auf:

- die Abscheidung muß in einer Umhüllung unter Hochvakuum erfolgen, wodurch sich die Behandlung großdimensionierter Werkstücke verbietet;
- die zu überziehende Oberfläche muß eine ausgezeichnete Qualität (optisch poliert) aufweisen;
- die erhaltene Selektivität ist groß, schon allein aufgrund des interferometrischen Charakters der auftretenden Phänomene.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, alle diese Nachteile zu vermeiden und eine Beschichtung zu schaffen, mit der Werkstücke beliebiger Form und Größe, mit beliebiger Oberflächenbeschaffenheit überzogen werden können und die es erlaubt, einen sehr großen Absorptionsbereich zu erhalten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Beschichtung gelöst, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie ein Bindemittel und einen Füllstoff umfaßt, wobei letzterer aus spanartigen Dünnschicht-Abschnitten besteht und die Dünnschicht geeignet ist, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren.

Wenn es sich darum handelt, eine Strahlung zu absorbieren, die in den Bereich der Mikrowellen fällt, besteht jeder Span aus einem Stapel von Schichten, die abwechselnd magnetisch amorph und elektrisch isolierend sind.

Vorzugsweise ist das magnetische, amorphe Material ein ferromagnetisches Material mit starker magnetischer Permeabilität.

Ferner ist das magnetische Material vorzugsweise eine Legierung aus Kobalt und mindestens einem aus der aus Zirkonium und Niob bestehenden Gruppe ausgewählten Element.

Die magnetischen Schichten können eine Dicke von zwischen 100 und 1000 nm aufweisen.

Die isolierenden Schichten können eine Dicke von zwischen 1 und 200 nm aufweisen.

Wenn es sich darum handelt, eine Strahlung zu absorbieren, die in den sichtbaren oder den nahen Infrarotbereich fällt, dann besteht jeder Span aus einem Stapel von für die Strahlung transparenten Schichten, deren Brechungsindex regelmäßig wechselt.

Um eine Absorption in einem sehr großen Bereich zu erhalten, kann die Beschichtung verschiedene Arten von Spänen enthalten, die unterschiedliche Absorptionscharakteristiken aufweisen.

Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend erläuterten Beschichtung zu schaffen. Dieses Verfahren umfaßt die folgenden Maßnahmen:

- auf einem Substrat wird unter Vakuum ein Stapel dünner Schichten bzw. eine Aufschichtung dünner Filme abgeschieden, wobei dieser Stapel geeignet ist, eine elektromagnetische Strahlung zu absorbieren,
- dieser Stapel wird zerbrochen, um ihn in einzelne Schnitzel oder Späne zu zerkleinern,
- und diese Späne werden mit einem Bindemittel vermischt.

DE 39 01 345 A1

3

4

Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, einen Überzug zu schaffen, der mindestens eine Schicht aus der vorstehend beschriebenen Beschichtung umfaßt.

Wenn der Absorptionsbereich groß sein muß, umfaßt der Überzug vorzugsweise mehrere Schichten, die aus verschiedenen Beschichtungen bestehen, wovon jede beispielsweise einen speziellen Absorptionsbereich besitzt.

In der folgenden Beschreibung werden die Merkmale der Erfindung näher erläutert.

Die Erfindung ist nicht auf die in der Beschreibung enthaltenen Beispiele beschränkt. Die Beschreibung nimmt Bezug auf die Zeichnung, worin

Fig. 1 im Schnitt eine Stufe des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung,

Fig. 2 eine Draufsicht derselben Stufe,

Fig. 3 einen mit einem erfindungsgemäßen Überzug beschichteten Gegenstand und

Fig. 4 einen Überzug aus mehreren verschiedenen Schichten zeigen.

In Fig. 1 sieht man eine erste Stufe des Verfahrens zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Beschichtung. Auf einem ebenen Substrat 10 wird ein Stapel 11 aus verschiedenen Dünnschichten abgeschieden. Im gezeichneten Beispiel (wobei die Zeichnung nicht maßstabgerecht und sehr schematisch gehalten ist) findet man nacheinander eine isolierende Schicht 12, eine magnetische Schicht 14, eine isolierende Schicht 16, eine magnetische Schicht 18, eine isolierende Schicht 20, eine magnetische Schicht 22 und schließlich eine isolierende Schicht 24.

Die verwendbaren amorphen magnetischen Materialien sind vorzugsweise ferromagnetische Materialien auf Kobaltbasis, die mindestens ein unter Zirkonium und Niob ausgewähltes Element enthalten. Diese Materialien können vom Typ  $\text{Co}_x\text{Nb}_y\text{Zr}_z$  sein, worin  $x$  80 bis 95, beispielsweise 87 bis 93, und  $(y+z) = (100-x)$  und worin  $y$  und  $z$  einen Wert von 20 bis 0 bedeuten bzw. besitzen.

Als verwendbare magnetische Materialien können beispielsweise  $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{11,5}\text{Zr}_{1,5}$  oder  $\text{Co}_{89}\text{Nb}_{6,5}\text{Zr}_{4,5}$  oder  $\text{Co}_{89}\text{Zr}_{11}$  und/oder  $\text{Co}_{93}\text{Zr}_7$  genannt werden.

Als elektrisch isolierende Materialien können genannt werden: Quarz, Glas, Siliciumdioxid, amorphes Silicium, Aluminiumoxid, Siliciumnitrid, Zinksulfid, Kohlenstoff.

Was den Träger 10 betrifft, so kann es sich hierbei um ein beliebiges Material handeln, beispielsweise um Metall oder um ein lösliches Material, um Glas oder Silicium.

Bei der Anwendung auf die Absorption von Mikrowellen ist die Zahl der abwechselnden Schichten aus magnetischem Material und aus isolierendem Material eine Funktion der Frequenz des Feldes, das absorbiert werden soll. Im allgemeinen gilt: Je höher die zu absorbierende Frequenz, desto geringer die Anzahl der Schichten.

Beispielsweise verwendet man für eine Frequenz von 500 MHz ungefähr 2500 Schichten. Bei 2 GHz verringert sich diese Zahl aber auf ungefähr 300.

Um den Stapel 11 in einzelne Stücke (Späne, Schnipsel) zu zerbrechen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Wie in Fig. 2 dargestellt, kann man (beispielsweise mit einem Fräser) in die Oberfläche des Substrats feine Linien 26 und 28 schneiden, die ein Mosaik aus kleinen Rechtecken ergeben. Der Stapel 11 bricht nun entlang dieser Linien auf natürliche Weise auseinander und er-

gibt eine Vielzahl von Spänen oder Schnipseln C. Diese Späne erscheinen schematisch in Fig. 1 im Schnitt und in Fig. 2 perspektivisch.

Man kann aber auch den Stapel aus den Schichten zerschneiden (beispielsweise mittels eines Lasers) oder den Stapel auftrennen und dann fein vermahlen oder man kann ein in einer chemischen Lösung lösliches Substrat verwenden etc.

Bei dieser Art der Herstellung von Spänen verleiht man diesen im Durchschnitt eine Form und Abmessungen, welche für den angestrebten Zweck geeignet sind. Je nach der zu absorbierenden Frequenz können die Späne mehr oder weniger groß sein und untereinander gleiche Struktur aufweisen.

Die Späne können anschließend in einen Ofen gebracht werden, der auf einer Temperatur gehalten wird, die unterhalb der Kristallisationstemperatur liegt, d. h. etwa bei 250 bis 400°C, und sie werden einem Magnetfeld unterworfen, das auf ihre Ebene ausgerichtet ist. Diese Maßnahme bewirkt eine anisotrope Orientierung der Magnetisierung, welche in der Ebene der Späne auftritt.

Die so erhaltenen Späne werden anschließend mit einem Bindemittel vermischt. Diesbezüglich steht eine große Vielfalt an Materialien zur Verfügung: Oxid, Oxidgemische, Epoxyharze, wärmehärtbare Harze, Photoresists, Klebstoffe etc.

Es können natürlich mehrere Arten von Spänen in ein und demselben Bindemittel vermischt werden, und zwar entweder von untereinander gleicher Struktur, aber verschiedenen Dimensionen oder Formen (rechtwinklig, dreieckig, quadratisch, rautenförmig etc.) oder aber mit unterschiedlicher Struktur, aber gleicher Form, oder mit verschiedenen Strukturen und Formen.

Ein erfindungsgemäßer Überzug ist im Schnitt in Fig. 3 wiedergegeben. Der Überzug 32 umfaßt Späne C, die im Durchschnitt alle parallel zur Oberfläche eines Gegenstandes 30 liegen, wobei diese Späne in dem Bindemittel 34 eingebettet sind. Eine elektromagnetische Strahlung R, die auf den so überzogenen Gegenstand auftrifft, wird durch den und in dem Überzug absorbiert.

Das Überziehen erfolgt wie bei einer Anstrichfarbe, sei es kalt oder sei es heiß, wenn das Bindemittel wärmehärtbar ist.

Gemäß Fig. 3 ist der Überzug aus einer Schicht ein und derselben Beschichtung gebildet. Man kann aber ein und denselben Gegenstand mit mehreren Schichten überziehen, die aus verschiedenen Beschichtungen bestehen, wie in Fig. 4 dargestellt. In dieser Figur sieht man einen Gegenstand 30, der mit einer ersten Schicht 41 einer Beschichtung bedeckt ist, die Späne des Typs C1 enthält, wobei diese Schicht wiederum selbst mit einer zweiten Schicht 42 aus einer Beschichtung bedeckt ist, die Späne des Typs C2 enthält, und diese Schicht wiederum mit einer dritten Schicht 43 aus einer Beschichtung bedeckt ist, die Späne des Typs C3 enthält.

Jede Schicht kann derart zusammengesetzt sein, daß sie einen relativ engen Wellenlängenbereich absorbiert, wobei sich die drei Bereiche teilweise überlappen, um einen großen Bereich zu definieren, worin die Strahlungsabsorption stattfindet.

In der vorstehenden Beschreibung wurde der Schwerpunkt auf Systeme mit mehreren magnetischen und isolierenden Schichten gerichtet. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Ausführungsform beschränkt. Sie umfaßt auch andere Ausführungsformen, beispielsweise reine Interferenzsysteme, Interferenzsysteme mit Verlusten, reine Verlustsysteme oder Systeme mit einer ein-

DE 39 01 345 A1

5

zigen Schicht (aus amorphem Kobalt-Silicium oder Kobalt-Bor-Silicium, oder Eisen-Bor, im Handel erhältlich in Form von Lötband), und es kommt ganz allgemein nicht auf den strukturellen Aufbau an, der dazu geeignet und in der Lage ist, elektromagnetische Strahlung zu dämpfen.

6

nen Beschichtungen (41, 42, 43) umfaßt.

13. Überzug nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß jede Schicht einen spezifischen Absorptionsbereich besitzt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

#### Patentansprüche

1. Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Bindemittel (34) und einen Füllstoff umfaßt, der aus Spänen (C) aus mindestens einer dünnen Schicht besteht, die elektromagnetische Strahlung absorbiert. 10
2. Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht ein Stapel von Dünnschichten (12, 14, — 22, 24) ist und dieser Stapel elektromagnetische Strahlung absorbiert. 15
3. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß jeder Span (C) aus einem Stapel von Schichten besteht, die abwechselnd magnetisch amorph (14, 18, 22) und elektrisch isolierend (12, 16, 20, 24) sind. 20
4. Beschichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das magnetische, amorphe Material ein ferromagnetisches Material mit starker magnetischer Permeabilität ist. 25
5. Beschichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das magnetische Material eine Legierung aus Kobalt und mindestens einem aus der aus Zirkonium und Niob bestehenden Gruppe ausgewählten Element ist. 30
6. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß jeder Span (C) aus einem Stapel von Schichten besteht, welcher ein Interferenz- und/oder Verlust-Absorptionssystem bildet. 35
7. Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß jeder Span (C) aus einem Stapel von für Strahlung transparenten Schichten besteht, deren Brechungsindex regelmäßig wechselt. 40
8. Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie verschiedene Arten von Spänen (C1, C2, C3) mit verschiedenen Absorptionseigenschaften umfaßt.
9. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte: 45
  - auf einem Substrat (10) wird unter Vakuum ein Stapel (11) von Dünnschichten abgeschieden, welcher elektromagnetische Strahlung absorbiert, 50
  - dieser Stapel wird zerbrochen, um ihn zu Spänen zu zerkleinern,
  - diese Späne (C) werden mit einem Bindemittel (34) vermischt. 55
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Substrat (10) unter Vakuum ein Stapel von abwechselnd magnetischen, amorphen (14, 18, 22) und elektrisch isolierenden (12, 16, 20, 24) Schichten abgeschieden wird und daß, nach dem Zerbrechen des Stapels, die erhaltenen Späne in einen Ofen gebracht und einem Magnetfeld unterworfen werden. 60
11. Überzug, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens eine Schicht aus einer Beschichtung (32) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 umfaßt. 65
12. Überzug nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß er mehrere Schichten aus verschiede-

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer:

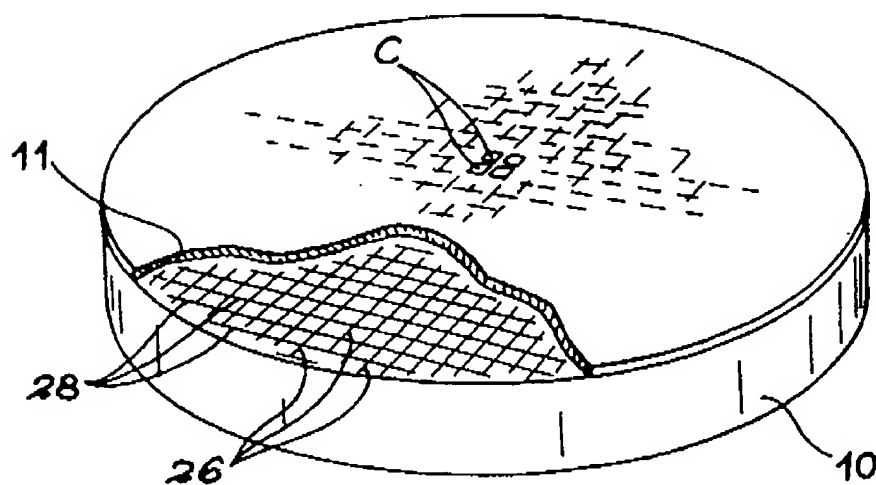
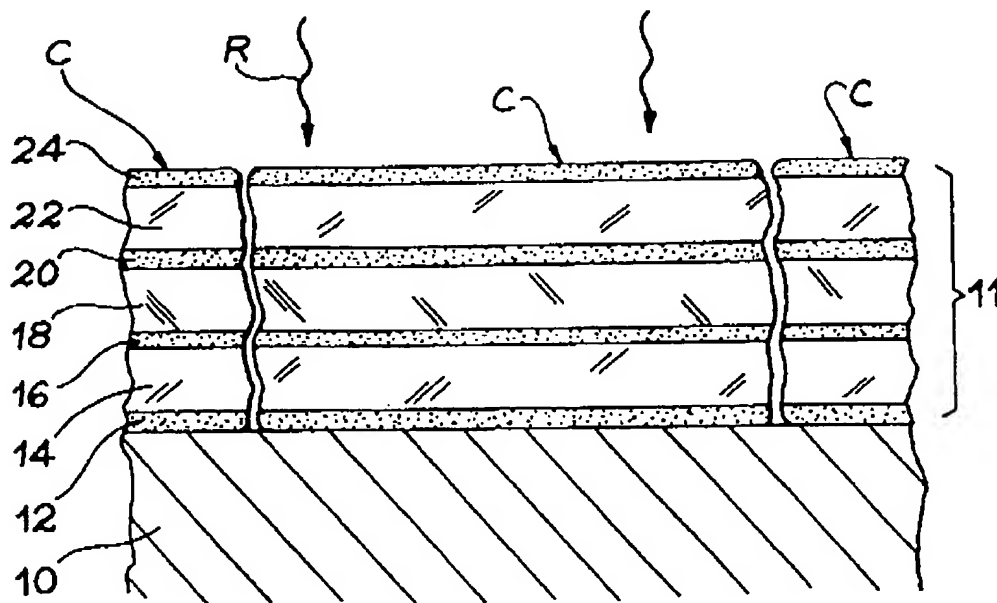
Int. Cl. 5:

Offenlegungstag:

DE 39 01 345 A1

C 09 D 5/32

21. November 1991



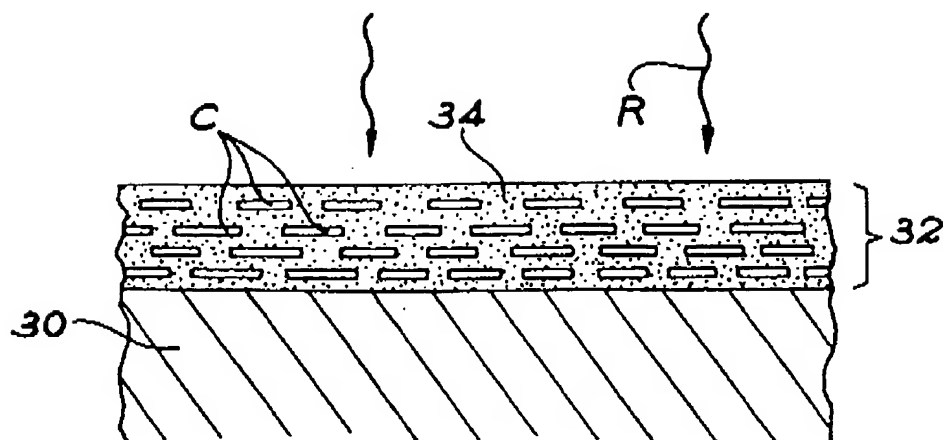


FIG. 3

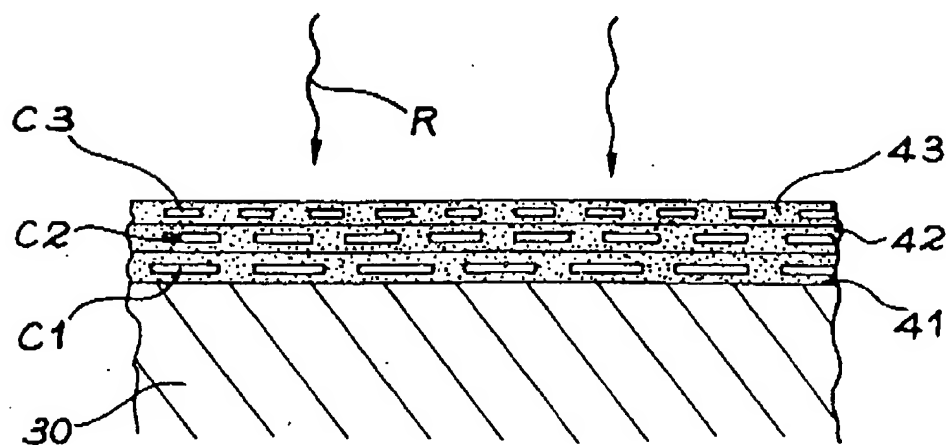


FIG. 4